

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268219

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/06	NH J		C 08 G 59/06	NH J
59/18	NKK		59/18	NKK
59/20	NHQ		59/20	NHQ

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全8頁)

(21) 出願番号	特願平8-99581	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月29日	(72) 発明者	赤塚 泰昌 埼玉県浦和市井沼方263
		(72) 発明者	嶋村 芳郎 東京都北区志茂4-31-1
		(72) 発明者	長谷川 良一 埼玉県与野市上落合1090

(54) 【発明の名称】 ノボラック型樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

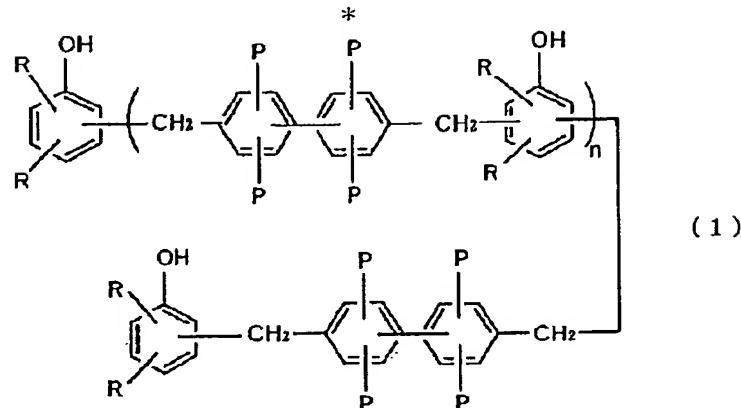
【課題】 耐水性、及び韌性に優れた硬化物を与え、作業性に優れたノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂を提供すること。

【解決手段】 ビフェニル化合物とフェノール類を縮合することにより得られるノボラック型樹脂及び該ノボラック型樹脂をグリシジルエーテル化することにより得られるエポキシ樹脂であって、GPCチャートによる低分子量の分子の割合が面積比で70%以下であるノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂。

NOT AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

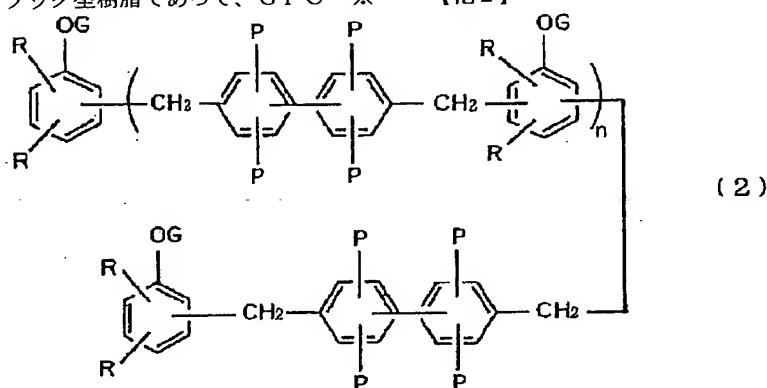


(式(1)中、nは平均値を示し0~10の値を取る。P、Rはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、またはアリール基のいずれかを表し、個々のP、Rは互いに同一であっても異なっていてよい。)で表されるノボラック型樹脂であって、GPC※

※(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー)分析において式(1)におけるn=0のものの割合が面積比で70%以下であるノボラック型樹脂。

【請求項2】式(2)

【化2】



(式(2)中、n、P、Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。またGはグリシジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂であって、GPC分析において式(2)におけるn=0のものの割合が面積比で70%以下であるエポキシ樹脂。

【請求項3】(a) エポキシ樹脂

(b) 請求項1記載のノボラック型樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】(a) 請求項2記載のエポキシ樹脂
(b) 硬化剤

を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】(a) 請求項2記載のエポキシ樹脂
(b) 請求項1記載のノボラック型樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】硬化促進剤を含有する請求項3、4または5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】無機充填材を含有する請求項3、4、5または6のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】請求項3、4、5、6または7のいずれか

1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐水性、機械的強度に優れる硬化物を与えるノボラック型樹脂、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化されることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などの優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来、工業的に最も使用されているエポキシ樹脂としてビスフェノールAにエピクロルヒドリンを反応させて得られる液状および固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂がある。その他液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂にテトラブロムビスフェノールAを反応させて得られる難燃性固形エポキシ樹脂などが汎用エポキシ樹脂として工業的に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したような汎用エポキシ樹脂は分子量が大きくなるにつれて、それを硬化して得られる硬化物の韌性は増加するものの耐熱性が低下するという欠点がある。また、耐熱性の低下を補うためにクレゾールノボラックエポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂を混合した場合に得られる硬化物は耐熱性は高くなるものの、韌性は低下し吸水率は高くなるという欠点がある。一方、最近の電子産業などの目ざましい発達に伴い、これらに使用される電気絶縁材料などに要求される耐水性及び機械強度(韌性)は益々厳しくなっており、これらの特性に優れた硬化剤及びエポキシ樹脂の出現が待ち望まれている。

【0004】このような要求を満たすエポキシ樹脂及びその硬化剤の例として特開平5-17350号にビフェニルフェノール骨格を持ったノボラック型樹脂(硬化剤)及びエポキシ樹脂が例示されている。しかし、このような構造のノボラック型樹脂の場合、樹脂中に含ま*

*れる低分子量の分子の割合が高いと、得られた樹脂は融点の高い結晶となる傾向がある。ノボラック型樹脂が融点の高い結晶となった場合、精製後反応器からの取り出しが困難になるという問題がある。またエポキシ樹脂の硬化剤として使用するには、混練時の温度を非常に高くしなければならない必要性が生じ、作業性に支障を来す恐れがある。

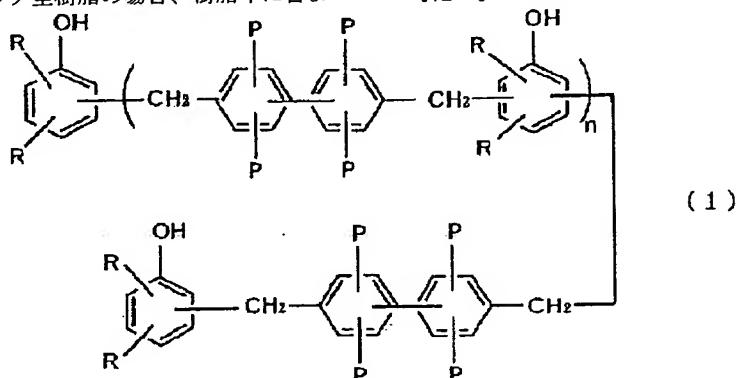
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこうした実状に鑑み、耐水性及び機械強度に優れる硬化物を与え、しかも作業性に優れた硬化剤及びエポキシ樹脂を求めて鋭意研究した結果、特定の分子構造及び分子量分布を有するノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂が、前記の特性を満たすものであることを見い出して本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち本発明は式(1)

【0007】

【化3】



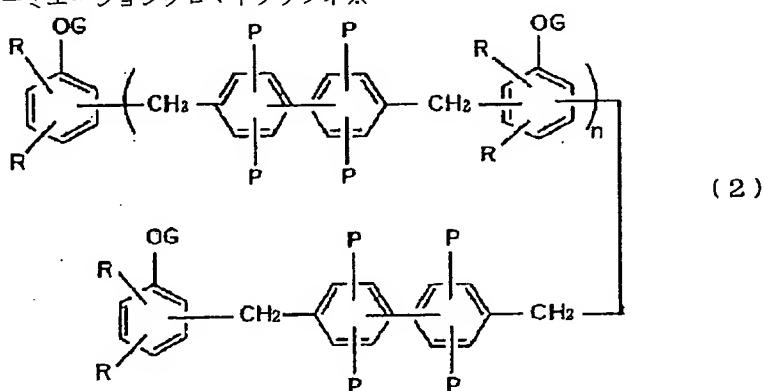
【0008】(式(1)中、nは平均値を示し0~10の値を取る。P、Rはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、またはアリール基のいずれかを表し、個々のP、Rは互いに同一であっても異なるっててもよい。)で表されるノボラック型樹脂であって、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィ)※

※) 分析において式(1)におけるn=0のものの割合が面積比で70%以下であるノボラック型樹脂、

(2)式(2)

【0009】

【化4】



【0010】(式(2)中、n、P、Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。またGはグリシジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂であって、GPC分析に

50 おいて式(2)におけるn=0のものの割合が面積比で

5

70%以下であるエポキシ樹脂。

【0011】(3) (a) エポキシ樹脂

(b) 上記(1)記載のノボラック型樹脂

を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(4) (a) 上記(2)記載のエポキシ樹脂

(b) 硬化剤

を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(5) (a) 上記(2)記載のエポキシ樹脂

(b) 上記(1)記載のノボラック型樹脂

を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(6) 硬化促進剤を含有する上記(3)、(4)または

(5)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、

(7) 無機充填材を含有する上記(3)、(4)、

(5)または(6)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、

(8) 上記(3)、(4)、(5)、(6)または

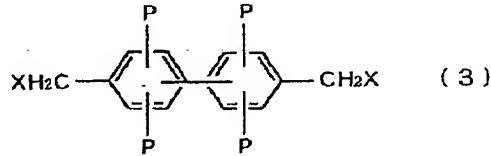
(7)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】式(1)で表される化合物は例えば式(3)

【0013】

【化5】



【0014】(式中、Xはハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基を表す。Pは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

【0015】式(3)で表される化合物とフェノール類とを酸触媒の存在下で縮合反応させることにより得ることができる。

【0016】式(2)で表される化合物は例えば、式(1)で表される化合物とエピハロヒドリンとの反応をアルカリ金属水酸化物の存在下で行うことにより得ることができる。

【0017】式(3)においてハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子が、また、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基などがそれぞれ好ましい具体例として挙げられる。

【0018】ここで式(1)の化合物を得るために用いるフェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、n-ブロピルフェノール、イソブチルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、メチルブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール等の各種o-、m-、p-異性体、またはシクロペンチルフェ

6

ノール、シクロヘキシルフェノール、シクロヘキシルクロレゾール等のシクロアルキルフェノール、またはフェニルフェノール等の置換フェノール、またはモノブロモフェノール、ジブロモフェノール等のハロゲン化フェノール類が挙げられる。これらのフェノール類は1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてよい。

【0019】上記縮合反応を行う場合、フェノール類の使用量は式(3)で表される化合物1モルに対して通常

10 1.1～10モル、好ましくは1.2～8モル、特に好ましくは1.2～5モルである。フェノール類の使用量が多い場合、残存フェノール類を留去する際、得られた縮合物が高融点の結晶となり、濃縮器から取り出せなくなる恐れがある。この結晶化の問題を防ぐために効果的な縮合物の分子量分布は式(1)におけるn=0のものの割合がGPCを用いて分子量分布を測定した場合の総面積に対する面積割合が70%以下のものであり、好ましくは65%以下のものである。

【0020】上記縮合反応においては酸触媒を用いる。

20 酸触媒としては種々のものが使用できるが塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等の無機あるいは有機酸、三弗化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸が好ましく、特にp-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸が好ましい。これら酸触媒の使用量は特に限定されるものではないが、通常式(3)で表される化合物の0.1～30重量%用いる。

【0021】上記縮合反応は無溶剤下で、あるいは有機溶剤の存在下で行うことができる。用いられる有機溶剤の具体例としては、メチルセロソルブ、エチルセロソル

30 ブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。有機溶剤の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して通常50～300重量%、好ましくは100～250重量%である。反応温度は通常40～180℃、反応時間は通常1～10時間である。これらの溶剤類は単独で、あるいは数種類を混合して用いることができる。また、反応中に生成する水またはアルコール類などを系外に分留管などを用いて留去することは、反応を速やかに行う上で好ましい。

【0022】反応終了後、洗浄液のpH値が3～7、好ましくは5～7になるまで水洗処理を行う。水洗処理を行う場合は必要により水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、リン酸二水素ナトリウムさらにはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アニリン、フェニレンジアミンなどの有機アミンなど様々な塩基性物質等を中和剤として用いてもよい。また水洗処理は常法にしたがって行えばよい。例えば反応混合物中に上記中和剤を溶解した水を加え分液抽出操作をくり返す。

50 【0023】中和処理を行った後、減圧加熱下で溶剤及

び未反応物を留去し生成物の濃縮を行い、式(1)で表される本発明のノボラック型樹脂を得ることが出来る。

【0024】式(1)で表される化合物から本発明のエポキシ樹脂を得る方法としては公知の方法が採用できる。例えば前記で得られた式(1)で表される化合物と過剰のエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン等のエピハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加し、または添加しながら20~120℃の温度で1~10時間反応させることにより本発明のエポキシ樹脂を得ることが出来る。

【0025】本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液し水は除去しエピハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。

【0026】また、式(1)で表される化合物とエピハロヒドリンの溶解混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加し50~150℃で1~5時間反応させて得られる式(1)の化合物のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、20~120℃で1~10時間反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。この場合使用される4級アンモニウム塩の量は、式(1)の化合物中の水酸基1個に対して、通常1~10gであり、好ましくは2~8gである。

【0027】これらの反応において使用されるエピハロヒドリンの量は式(1)で表される化合物の水酸基1当量に対し通常1~20モル、好ましくは2~10モルである。アルカリ金属水酸化物の使用量は式(1)で表される化合物の水酸基1当量に対し通常0.8~1.5モル、好ましくは0.9~1.1モルである。更に、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノールなどのアルコール類の他、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。

【0028】アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの量に対し通常2~20重量%、好ましくは4~15重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの量に対し通常5~100重量%、好ましくは10~90重量%である。

【0029】これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、110~250℃、圧力10mmHg以下でエピハロヒドリンや溶媒などを除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂をトルエ

ン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて更に反応を行い閉環を確実なものにすることもできる。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した式(1)の化合物の水酸基1当量に対して通常0.01~0.3モル、好ましくは0.05~0.2モルである。反応温度は通常50~120℃、反応時間は通常0.5~2時間である。

【0030】反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

【0031】以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。前記(3)、(5)、(6)、(7)記載のエポキシ樹脂組成物において本発明のノボラック型樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、この場合本発明のノボラック型樹脂を単独でまたは他の硬化剤と併用することができる。併用する場合、本発明のノボラック型樹脂の全硬化剤中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

【0032】本発明のノボラック型樹脂と併用される他の硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。用いられる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、及びこれらの変性物、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるが、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものであればこれらに特に限定されない。これら硬化剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0033】前記(4)、(5)、(6)、(7)記載のエポキシ樹脂組成物において本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

【0034】本発明のエポキシ樹脂と併用される他のエポキシ樹脂の具体例としてはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0035】前記(3)、(6)、(7)のエポキシ樹

脂組成物において、硬化剤として本発明のノボラック型樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂としては前記の他のエポキシ樹脂や本発明のエポキシ樹脂を用いることが出来る。

【0036】また前記(4)、(6)、(7)のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として本発明のエポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤としては前記の他の硬化剤や本発明のノボラック型樹脂を用いることが出来る。

【0037】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【0038】また上記硬化剤を用いる際に硬化促進剤を併用しても差し支えない。用いられる硬化促進剤の具体例としては例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物などが挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

【0039】本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要により無機充填材を含有する。用いられる無機充填材の具体例としては、シリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無機充填材は、本発明のエポキシ樹脂組成物中において0~90重量%を占める量が必要に応じ用いられる。さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等種々の配合剤を添加することができる。

*

G P C 分析装置

送液ポンプ: L-6000 (日立製作所製)

UVディテクター: L-4000 (日立製作所製)

254 nmの吸光度で測定

カラム: KF-803 (1本) + KF-802.5 (2本)

+ KF-802 (1本) (昭和電工製)

溶媒: テトラヒドロフラン (THF)

吸水率

試験片 (硬化物): 直径 50 mm

厚さ 3 mm 円盤

100°Cの水中で24時間煮沸した後の重量増加率 (%)

アイソット衝撃試験値 (KJ/m²)

JIS K-6911に準拠し測定

けたフラスコに、下記式(4)

【0045】実施例1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付

50 【0046】

* 【0040】本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を所定の割合で均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤、必要により硬化促進剤及び無機充填材並びに種々の配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合して本発明のエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成形機などを用いて成形し、さらに80~200°Cで2~10時間に加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

【0041】また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエスチル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることもできる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10~70重量%、好ましくは15~65重量%を占める量を用いる。

【0042】こうして得られる本発明の硬化物は耐熱性、耐水性及び機械強度に優れているため、耐熱性、耐水性、高機械強度の要求される広範な分野で用いることができる。具体的には封止材料、積層板、絶縁材料などのあらゆる電気・電子材料として有用である。また、成型材料、接着剤、複合材料、塗料などの分野にも用いることができる。

【0043】

30 【実施例】次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。なお、G P C 分析装置、吸水率、アイソット衝撃試験値の測定条件は次の通りである。

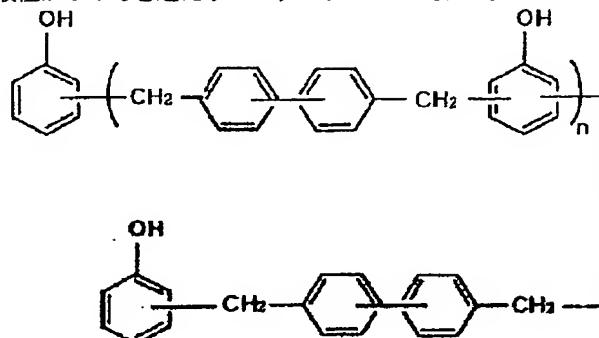
【0044】

11

【化6】



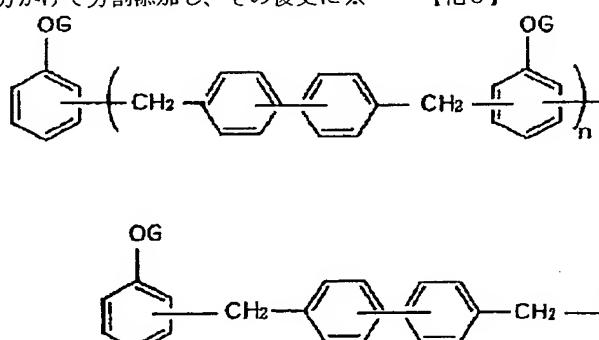
【0047】で表される化合物107部、フェノール13部を仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら攪拌溶解した。p-トルエンスルホン酸(1水和物)0.5部を発熱に注意しながら液温が50℃を超えないようにゆ*



【0049】(式中nは整数を表す。)で表される本発明のノボラック型樹脂(A)156部を得た。得られたノボラック型樹脂の軟化点は85.3℃、水酸基当量は203g/eq、GPCによるn=0のものの割合は面積%で23%であった。

【0050】実施例2

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスバージを施しながら実施例1で得られたノボラック型樹脂(A)102部、エピクロルヒドリン185部、ジメチルスルホキシド46部を仕込み溶解させた。更に45℃に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム(純分99.20%)20.2部を90分かけて分割添加し、その後更に※



【0053】(式中、nは整数を表し、Gはグリシジル基を表す。)で表される本発明のエポキシ樹脂(B)123部を得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は70.5℃、エポキシ当量は277g/eq、GPCによるn=0のものの割合は面積%で19%であった。

【0054】実施例3

実施例1においてフェノールの使用量を141部にした以外は実施例1と同様に反応を行い前記式(5)で表さ

*つくり添加した。その後油浴中で120℃まで加熱し、分留管を用いて生成する水を抜き出した後、更に120℃で5時間反応させた。反応終了後、更にメチルイソブチルケトン500mlを加え、分液ロートに移し水洗した。洗净水が中性を示すまで水洗後有機層から溶媒を加熱減圧下に除去し、下記式(5)

【0048】

【化7】

20※45℃で2時間、70℃で1時間反応させた。反応終了後、130℃に加熱し減圧下ジメチルスルホキシド及びエピクロルヒドリンを留去し、残留物に259部のメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

【0051】更にこのメチルイソブチルケトンの溶液を70℃に加熱し30重量%の水酸化ナトリウム水溶液5部を添加し1時間反応させた後、洗净液のpHが中性となるまで水洗を繰り返した。更に水層は分離除去し、ロータリエバポレーターを使用して油層から加熱減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、下記式(6)

【0052】

【化8】

れるノボラック型樹脂(C)143部を得た。得られたノボラック型エポキシ樹脂の水酸基当量は198g/eq、軟化点は75.5℃、GPCによるn=0のものの割合は面積%で41%であった。

【0055】実施例4

実施例3で得られたノボラック型樹脂(C)99部を用いた以外は実施例2と同様にエポキシ化反応を行い前記式(6)で表される本発明のエポキシ樹脂(D)122

部を得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は66.7°C、エポキシ当量は271g/eq、GPCによるn=0のものの割合は面積%で35%であった。

【0056】実施例5~7

前記で得られたエポキシ樹脂(B)、(D)に対し、硬化剤としてフェノールノボラック(水酸基当量106g/eq、軟化点80.3°C)及びノボラック型樹脂(A)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)を用い、表1の配合物の組成の欄に示す組成で配*

配合物の組成

	実施例5	実施例6	実施例7
エポキシ樹脂 (B)	100		100
エポキシ樹脂 (D)		100	
フェノールノボラック	38	39	
ノボラック型樹脂 (A)			73
TPP	1	1	1

硬化物の物性

吸水率 (%)	0.81	0.82	0.65
アイソット衝撃試験値 (KJ/m ²)	27.3	26.5	28.7

【0058】

【発明の効果】本発明のノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂は耐水性及び機械強度に優れた硬化物を与えること

*合して、70°Cで15分ロールで混練し、150°C、成形圧力50kg/cm²で180秒間トランスファー成形して、その後160°Cで2時間、更に180°Cで8時間硬化せしめて試験片を作成し、吸水率、アイソット衝撃試験値を測定した。結果を表1の硬化物の物性の欄に示す。また、表中、配合物の組成の欄の数値は重量部を示す。

【0057】

【表1】

表1

実施例5 実施例6 実施例7

ができ、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジストなど広範囲の用途にきわめて有用である。